

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109768

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14 C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2002-214876

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.07.2002

(72)Inventor : TOMINAGA TAKESHI

MAKIYAMA AKIRA

KOHAMA TORU

(30)Priority

Priority number : 2001224359 Priority date : 25.07.2001 Priority country : JP

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element with high light emitting efficacy high brightness and excellent color purity.

SOLUTION: The light emitting element emits light by electric energy with a light emitting matter existing between a positive electrode and a negative electrode, and contains organic materials and triplet light emitting materials with sublimation property and molecular weight of 600 or more.

Partial Translation of Reference H

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 2003-109768

Filing No.: 2002-214876

Filing Date: July 24, 2002

Applicant: Toray Industries, Inc.

Priority: July 25, 2001

KOKAI Date: April 11, 2003

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.⁷: H05B 33/14

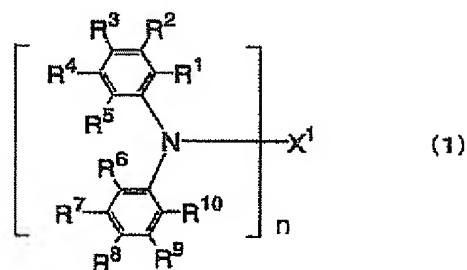
C09K 11/06

CLAIMS

1. A light-emitting element emitting light by application of electric energy having a positive electrode, a negative electrode, and a light-emitting substance held between them, comprising a sublimable organic material having a molecular weight of 600 or more and a triplet-state light-emitting material.

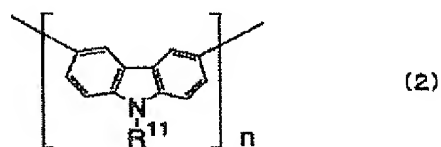
2. The light-emitting element according to claim 1, wherein the organic material is at least one compound selected from the group consisting of the compounds represented by the following General Formulae (1) to (5):

[Formula 1]



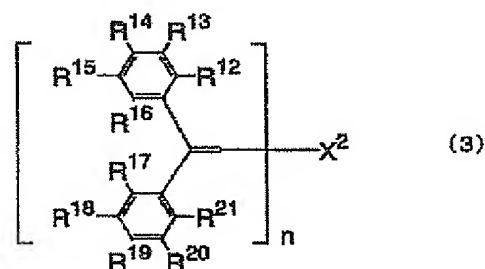
(wherein, R¹ to R¹⁰ each independently represents a hydrogen atom, alkyl groups, aryl groups, alkoxy groups, or fused aromatic hydrocarbon ring structures formed with a neighboring substituent group; X¹ represents a group or combination of groups selected from single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is a natural number of 2 or more),

[Formula 2]



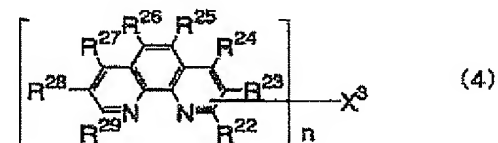
(wherein, R^{11} represents a hydrogen atom, alkyl or aryl groups; and n is a natural number of 4 or more),

[Formula 3]



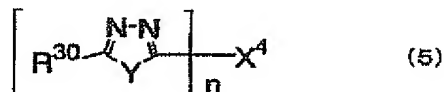
(wherein, R^{12} to R^{21} each independently represent a hydrogen atom, alkyl groups, aryl groups, alkoxy groups, or fused aromatic hydrocarbon ring structures formed with a neighboring substituent group, and R^{16} and R^{17} may be connected to each other; X^2 represents a group or combination of groups selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is a natural number of 2 or more),

[Formula 4]



(wherein, R^{22} to R^{29} each independently represent a hydrogen atom, alkyl, aryl, or alkoxy groups, but one of R^{22} to R^{29} is used for connection to X^3 ; X^3 is a group or combination of group selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is an natural number of 2 or more), and

[Formula 5]



(wherein, R^{30} represents a substituent group binding to any site, selected from a hydrogen atom and alkyl, aryl and alkoxy groups; X^4 represents a group or combination of groups selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; Y represents an oxygen or nitrogen atom, and is modified with a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group when it is a nitrogen atom; and n is a natural number of 2 or more).

3. The light-emitting element according to claim 1, wherein the triplet-state light-emitting material is an iridium or platinum complex.

4. The light-emitting element according to claim 1, wherein the organic material and the triplet-state light-emitting material are contained in the same layer.

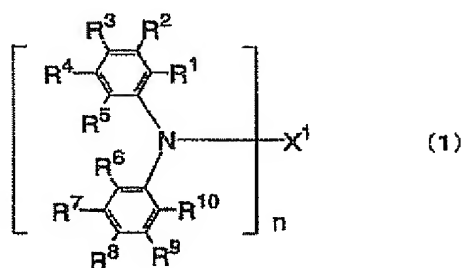
5. The light-emitting element according to claim 1, for use in a display operated in the matrix and/or segment mode.

[0023]

The triplet-state light-emitting material emits light in a mechanism different from that (singlet-state emission) of conventional fluorescent materials, and thus, materials used in combination with conventional fluorescent materials may not be used in combination with a triplet-state light-emitting material. In particular, these materials often may not be used in combination with the triplet-state light-emitting material in the same layer. Accordingly, for use in combination with a triplet material, the organic material having a molecular weight of 600 or more is preferably, and favorable examples thereof include the compounds represented by the following General Formulae (1) to (5).

[0024]

[Formula 6]

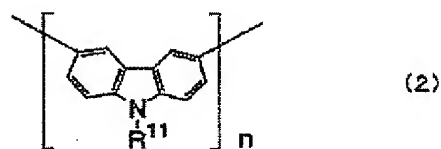


[0025]

(wherein, R^1 to R^{10} each independently represents a hydrogen atom, alkyl groups, aryl groups, alkoxy groups, or fused aromatic hydrocarbon ring structures formed with a neighboring substituent group; X^1 represents a group or combination of groups selected from single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is a natural number of 2 or more),

[0026]

[Formula 7]

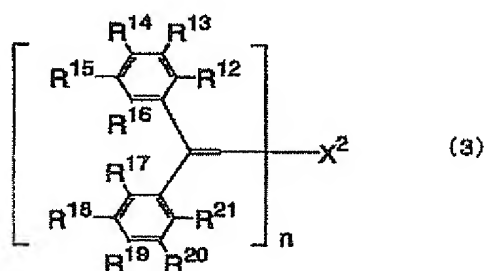


[0027]

(wherein, R^{11} represents a hydrogen atom, alkyl or aryl groups; and n is a natural number of 4 or more),

[0028]

[Formula 8]

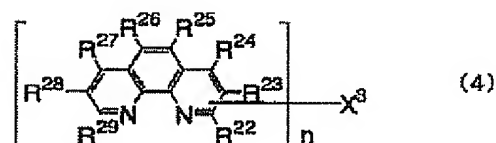


[0029]

(wherein, R^{12} to R^{21} each independently represent a hydrogen atom, alkyl groups, aryl groups, alkoxy groups, or fused aromatic hydrocarbon ring structures formed with a neighboring substituent group, and R^{16} and R^{17} may be connected to each other; X^2 represents a group or combination of groups selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is a natural number of 2 or more),

[0030]

[Formula 9]

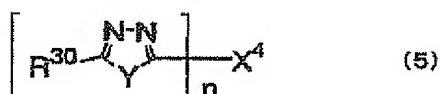


[0031]

(wherein, R^{22} to R^{29} each independently represent a hydrogen atom, alkyl, aryl, or alkoxy groups, but one of R^{22} to R^{29} is used for connection to X^3 ; X^3 is a group or combination of groups selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; and n is a natural number of 2 or more), and

[0032]

[Formula 10]



[0033]

(wherein, R^{30} represents a substituent group binding to any site, selected from a hydrogen atom and alkyl, aryl and alkoxy groups; X^4 represents a group or combination of groups selected from a single bond, alkyl chains, cycloalkyl chains, alkylene chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains; Y represents an oxygen or nitrogen atom, and is modified with a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group when it is nitrogen; and n is a natural number of 2 or more).

In the description of the substituent groups above, the alkyl group means a saturated aliphatic hydrocarbon group, such as methyl or ethyl, that may be or may not be substituted. The aryl group means an aromatic hydrocarbon group, such as phenyl, naphthyl, biphenyl, or fluorenyl, that may be or may not be substituted. The alkoxy group means an aliphatic hydrocarbon group having an internal ether bond, such as methoxy group, that may be or may not be substituted. These substituent groups are substituent groups similar in properties to the hydrogen atom on each compound, in considering the advantageous effects of the present invention.

[0034]

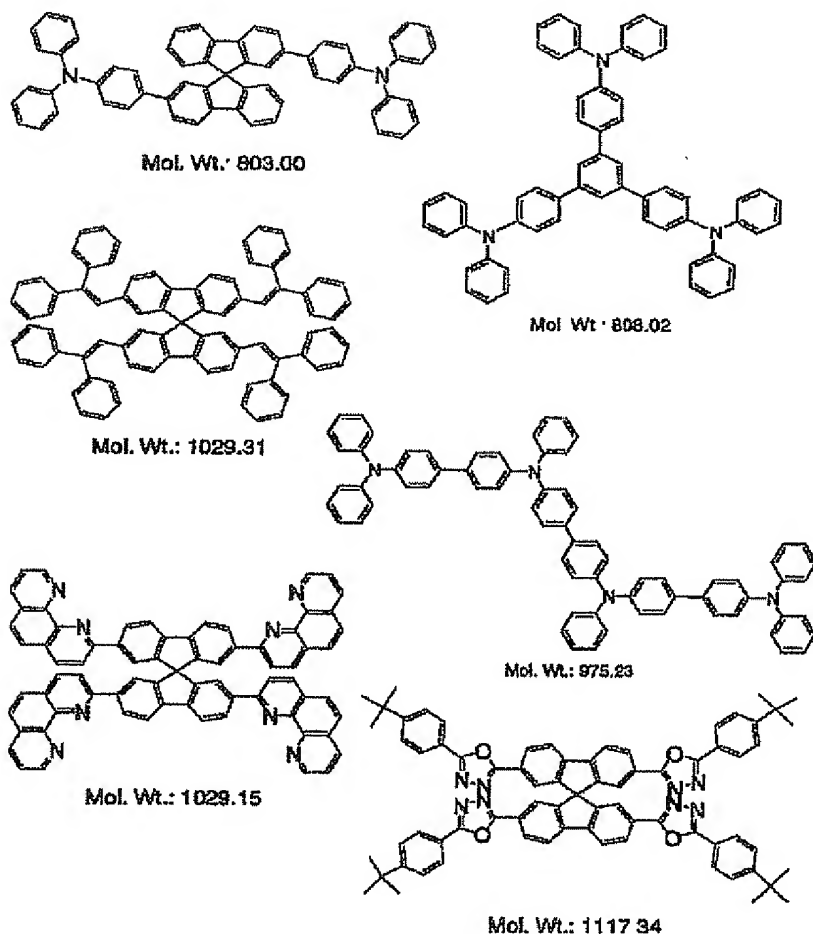
Each of X^1 to X^5 is a binding chain for connection, and connection by the binding chain gives a useful light-emitting element, by providing the element with favorable heat resistance and thin film-forming efficiency that are not obtained with a conventional single compound, and also with favorable durability as the element. Examples of the binding chains include a single bond, alkyl chains, alkylene chains, cycloalkyl chains, aryl chains, heterocyclic ring chains, silyl chains, ether chains, and thioether chains, but the binding chain is preferably a single bond, an alkylene chain, an aryl chain, or a heterocyclic ring chain, for improvement in thermal stability and electron and/or hole-transporting efficiency. For further improvement in heat resistance and thin film-forming efficiency, the binding chain preferably has a rigid and bulky structure, specifically, more preferably a binding chain having multiple aryl chains.

[0035]

Typical examples of the organic compounds having a molecular weight of 600 or more represented by the General Formulae (1) to (5) are shown below, but are not limited thereto.

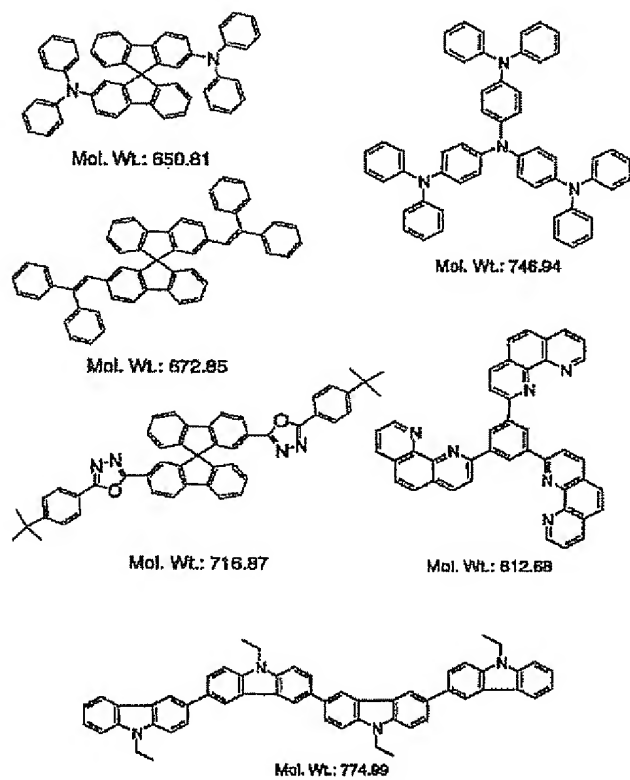
[0036]

[Formula 11]



[0037]

[Formula 12]



[0057]

Example 1

A glass substrate having an ITO transparent conductive film deposited to a thickness of 150 nm (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd., 15 Ω/\square , electron beam-deposited product) was cut into pieces of 30×40 mm in size and the substrates were etched. The substrate obtained was ultrasonicated in "Semicoclean 56" (manufactured by Furuuchi Chemical Corporation)) and ultrapure water respectively for 15 minutes and then dried. The substrate was treated with UV-ozone for one hour, immediately before preparation of element and then placed in a vacuum evaporator, which was then evacuated to a vacuum at 5×10^{-5} Pa or less. A hole-transporting material 4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino) biphenyl (α NPD, molecular weight: 589) was first deposited to a thickness of 60 nm by resistance-heating method. A host material for a light-emitting material 2,2'-bis(4-(N,N'-diphenylamino)propylphenyl)spiro-

9,9'-bifluorene (molecular weight: 803) and a dopant material tris(2-phenylpyridyl)iridium complex ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$; molecular weight 655) were then codeposited to a thickness of 30 nm at a dopant concentration of 8 wt %. A hole-blocking material 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BTCN, molecular weight: 360) was deposited to a thickness of 10 nm. Then, an electron-transporting material tris(8-quinolinol) aluminum complex (molecular weight 459) was deposited to a thickness of 50 nm. Lithium was doped on the organic layer to a thickness of 0.5 nm, and then, aluminum was deposited to a thickness of 200 nm, to give a 5×5 mm-square element. The light-emitting element had an EL spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material and emitted high-brightness green light superior in color purity.

[0058]

The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material, when operated in a vacuum cell by a 1-mA pulse drive (duty ratio: 1/60, pulse current: 60 mA).

[0059]

In a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed high-brightness green emission superior in color purity even after 100 hours.

[0060]

Comparative Example 1

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP, molecular weight: 484) was used as the host material for the light-emitting material. The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material, but in a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed significant

drop in brightness after 100 hours.

[0061]

Example 2

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 2,2'-bis{5-(4-t-butylphenyl)1,3,4-oxadiazol-2-yl}spiro-9,9'-bifluorene (molecular weight: 717) was used as the host material for the light-emitting material.

[0062]

The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material. In addition, in a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed high-brightness green emission superior in color purity even after 100 hours.

[0063]

Example 3

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP, molecular weight: 484) was used as the host material for the light-emitting element and N,N'-bis(4-diphenylamino-4-biphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (molecular weight: 975) as the hole-transporting material. The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material, and in a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed high-brightness green emission superior in color purity even after 100 hours.

[0064]

Example 6

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP, molecular weight: 484) was used as the host material for the light-emitting element and 2,2',7,7'-tetrakis (2,2-diphenylvinyl)spiro-9,9'-

bifluorene (molecular weight: 1029) as the electron-transporting material. The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material, and in a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed high-brightness green emission superior in color purity even after 100 hours.

[0065]

Example 7

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 4, except that 2,2'-bis(2,2-diphenylethen-1-yl)spiro-9,9'-bifluorene (molecular weight: 673) was used as the electron-transporting material. The light-emitting element showed high-brightness green emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material.

[0066]

Example 8

A light-emitting element was prepared in a similar manner to Example 1, except that a bis{2-(2-benzothiophenyl)pyridyl}(acetylacetonato)iridium complex was used as the dopant material for the light-emitting material. The light-emitting element showed high-brightness red emission superior in color purity, having a spectrum similar to the phosphorescence spectrum of the dopant material, and in a durability test under operation at a DC intensity of 20 mA/square centimeter, the element showed high-brightness red emission superior in color purity even after 100 hours.

[0067]

Example 9

A glass substrate having an ITO transparent conductive film deposited to a thickness of 150 nm (manufactured by Asahi Glass Co., Ltd., 15Ω/□, electron beam-deposited product) was cut into pieces of 30×40 mm in size and a striped pattern having 32 stripes at a 300 μm pitch (blank width: 270 μm) was formed thereon by

photolithographic method. One terminal of the ITO stripe in the long side direction is expanded to a pitch of 1.27 mm (opening width: 800 μm) for easier external electrical connection. The substrate obtained was ultrasonicated in "Semicoclean 56" and ultrapure water respectively for 15 minutes and then dried. The substrate was treated with UV-ozone for one hour immediately before preparation of a light-emitting element and then placed in a vacuum evaporator, which was then evacuated to a vacuum at 5×10^{-4} Pa or less. A hole-transporting material 4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N-phenylamino) biphenyl (αNPD) was first deposited to a thickness of 60 nm by resistance-heating method. Then, a host material for the light-emitting element 2,2'-bis(4-(N,N'-diphenylamino) phenyl)spiro-9,9'-bifluorene and a dopant material tris(2-phenylpyridyl)iridium complex ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) were codeposited to a thickness of 30 nm at a dopant concentration of 8 wt %. A hole-blocking layer of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BTCN) was formed by vapor deposition to a thickness of 10 nm. An electron-transporting material tris(8-quinolinol)aluminum complex was then vapor-deposited to a thickness of 50 nm. A mask having sixteen 250- μm openings (blank width: 50 μm , corresponding to 300 μm pitch) was formed on a Kovar plate having a thickness of 50 μm by wet etching, and the mask was adhered to the ITO substrate from the rear face with a magnet in the direction perpendicular to the ITO stripe under vacuum. Then, lithium was doped on the organic layer to a thickness of 0.5 nm, and then, aluminum was deposited to a thickness of 200 nm, to give a 32 \times 16 dot matrix element. The element displayed characters favorably without crosstalk, when operated in the matrix mode.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-214876

(P2002-214876A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) IntCl⁷

G 0 3 G 15/02

識別記号

1 0 1

F I

G 0 3 G 15/02

サーチコード[®] (参考)

1 0 1 2 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-5486 (P2001-5486)

(22) 出願日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(71) 出願人 000003278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 北野 創

東京都小平市小川東町3-6-5

(72) 発明者 坂田 純二

東京都世田谷区成城1-19-10-502

(74) 代理人 100080296

弁理士 宮園 純一

Fターム (参考) 2H003 BB11 CC05

(54) 【発明の名称】 帯電部材及び帯電装置

(57) 【要約】

【課題】 複写機、プリンター等において良好な画質を得ることのできる、感光体と密着しにくく、かつ、摩擦の小さい帯電部材と、上記帯電部材を用いた帯電装置を提供する。

【解決手段】 被帯電体に当接させ、この被帯電体との間に電圧を印可して上記被帯電体を帯電させる帯電部材を、弾性層と、この弾性層の外側に形成された、少なくとも1層の塗膜層とから構成するとともに、上記塗膜層を、アクリル樹脂成分が5～80重量%含有されたウレタン変性アクリル樹脂を含む樹脂層から形成し、かつ、分子量が30000以下の非反応性シリコンオイルを、上記ウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して0.05～30重量部含有させた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被帯電体に当接させ、この被帯電体との間に電圧を印可して上記被帯電体を帯電させる帯電部材において、上記帯電部材を、弾性層と、この弾性層の外側に形成された、少なくとも1層の塗膜層とから構成するとともに、上記塗膜層を、アクリル樹脂成分が5～80重量%含有されたウレタン変性アクリル樹脂を含む樹脂層から形成し、かつ、分子量が30000以下の非反応性シリコンオイルを、上記ウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して0.05～30重量部含有させたことを特徴とする帯電部材。

【請求項2】 上記樹脂層は、2官能以上のイソシアネート架橋材を含有することを特徴とする請求項1に記載の帯電部材。

【請求項3】 上記樹脂層は、導電性粉体を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の帯電部材。

【請求項4】 上記弾性層を、密度が0.05～0.9 g/cm³であるウレタンフォームから構成したことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の帯電部材。

【請求項5】 上記樹脂層は、上記帯電部材に100 gfの荷重をかけたときの、セルロース100%, 30 g/m², 70メッシュの布に対する摩擦係数が1.0以下であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の帯電部材。

【請求項6】 被帯電体と、この被帯電体に当接して上記被帯電体を帯電させる帯電部材と、この帯電部材と上記被帯電体との間に電圧を印可する電圧印可手段とを備えた帯電装置において、上記帯電部材として、請求項1～請求項5のいずれかに記載の帯電部材を用いたことを特徴とする帯電装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター等において、静電潜像プロセスに用いられる感光体等の被帯電体を帯電させるための帯電部材、及びこの帯電部材を装着して成る帯電装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、複写機、プリンター等における電子写真プロセスでは、まず、感光体の表面を一様に帯電させ、この感光体に光学系から映像を投写して、光の当たった部分の帯電を消去することによって潜像を形成し、次いで、この潜像にトナーを供給し、上記トナーの付着によりトナー像を形成し、これを紙等の記録媒体へと転写することによりプリントする方法が採られている。上記感光体を帯電させる方法としては、コロナ放電方式が一般的に採用されてきた。しかしながら、このコロナ放電方式は、6～10kVもの高電圧を印可する必要があるため、機械の安全保守の観点から好ましくない

だけでなく、コロナ放電中にオゾン等の有害物質が発生するため、環境上も問題があった。そこで、上記コロナ放電に比べて低い電圧で帯電を行うことができ、かつ、オゾン等の有害物質の発生を抑制することのできる帯電方式への取り組みがなされている。このような帯電方式の試みとして、電圧を印可した帯電部材を感光体等の被帯電体に所定の押圧力で当接させて被帯電体を帯電させる、いわゆる接触方式が提案されている。この接触帯電方式で使用される帯電部材としては、例えば、ゴムやウレタンフォーム等の弾性層の表面に、表面の平滑性確保や抵抗調整、帯電性向上のため、例えば、アクリル、ウレタン、ナイロン、エチレン、エポキシ等の樹脂溶液をディッピング法やスプレー法等により塗布して形成される塗膜層を有するものが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この帯電接触方式では、帯電部材が長期間感光体に当接することにより、上記感光体との間で密着が生じ、そのため、上記塗膜層の一部が剥離して感光体表面が汚染されてしまう場合がある。更には、上記樹脂の粘着性の強さによっては、感光体との間の摩擦により、トナー融着や感光体削れが起り、画像不良が発生してしまう場合があるため、帯電部材に用いられる塗膜には、粘着性が小さいことが求められている。

【0004】本発明は、従来の問題点を鑑みてなされたもので、複写機、プリンター等において良好な画質を得ることのできる、感光体と密着しにくく、かつ、摩擦の小さい帯電部材と、上記帯電部材を用いた帯電装置を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、帯電部材を、弾性層と、非反応性のシリコンオイルを含有したウレタン変性アクリル樹脂からなる表面層とから構成することにより、上記目的を達成できることを見だし、本発明に到ったものである。すなわち、請求項1に記載の発明は、被帯電体に当接させ、この被帯電体との間に電圧を印可して上記被帯電体を帯電させる帯電部材を、弾性層と、この弾性層の外側に形成された、少なくとも1層の塗膜層とから構成するとともに、上記塗膜層を、上記塗膜層を、アクリル樹脂成分が5～80重量%含有されたウレタン変性アクリル樹脂を含む樹脂層から形成し、かつ、分子量が30000以下の非反応性シリコンオイルを、上記ウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して0.05～30重量部含有させたことを特徴とするもので、これにより、被帯電体との密着性を低減するとともに、被帯電体との間の摩擦を小さくして、塗膜層の剥離やトナー融着あるいは感光体削れなどによる被帯電体表面の劣化を防止することが可能となる。

【0006】また、請求項2に記載の発明は、上記樹脂

層が、2官能以上のイソシアネート架橋材を含有することを特徴とするものである。請求項3に記載の発明は、上記樹脂層が導電性粉体を含有することを特徴とするものである。請求項4に記載の発明は、上記弾性層を、密度が $0.05 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であるウレタンフォームから構成したものである。請求項5に記載の発明は、上記帯電部材に 100 gf の荷重をかけたときの、セルコース 100% 、 30 g/m^2 、 70 メッシュの布に対する上記樹脂層の摩擦係数が 1.0 以下となるようにしたものである。

【0007】また、請求項6に記載の発明は、被帯電体と、この被帯電体に当接して上記被帯電体を帯電させる帯電部材と、この帯電部材と上記被帯電体との間に電圧を印可する電圧印可手段とを備えた帯電装置において、帯電部材として、上記請求項1～請求項5のいずれかに記載の帯電部材を用いたもので、これにより、被帯電体表面の劣化を防止することができるので、複写機、プリンター等において繰り返し良好な画質を得ることが可能となる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の帯電部材は、接触帯電方式に用いられるものであるから、被帯電体に接触するものであれば、特にその形状が限定されるものではないが、例えば、ロール状、プレート状、ブロック状などの各種形状のものが適用可能であり、通常は、ロール状が好ましい。ロール状の場合には、これらの内側に金属あるいはプラスチック製のシャフトを設けてもよい。また、本発明が提供する帯電部材の構造は、弾性層と少なくとも1層の塗膜層とから成り、弾性層としては弾性体が、塗膜層としては樹脂層が用いられる。ロール状の帯電部材としては、例えば、図1(a)、(b)に示すように、金属あるいはプラスチック製のシャフト21と、このシャフト21の外周に形成された弾性層22と、上記弾性層22の表面に形成された、導電剤を添加した樹脂から構成される塗膜層23とから成る帯電ローラ20を例示することができる。上記塗膜層23は、例えば、図2に示すように、帯電ローラ20の表面を構成する表面層23Aと、この表面層23Aと上記弾性層22との間に形成された中間層23Bとから成る2層としてもよいし、3層以上の層から構成してもよい。

【0009】本発明の帯電部材において用いられる弾性層としては、特に制限はないが、従来から帯電部材の弾性層として用いられているゴムや樹脂あるいは発泡体（フォーム）で形成することができる。具体的には、ポリウレタン、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ポリノルボルネンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム等を基材ゴムとするゴム組成物が例示され

るが、特にポリウレタンが好ましく、より好ましくは発泡倍率が $1.5 \sim 50$ 倍のポリウレタンフォームが用いられる。なお、この場合のフォームの密度は、 $0.05 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 程度が適当である。この弾性層には、イオン導電剤や電子導電剤などの導電剤を添加することにより、所定の導電性を付与することができる。

【0010】ここで、イオン導電剤の例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムなどの過塩素酸塩、塩素酸塩、塩酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、ホウフッ化水素酸塩、硫酸塩、アルキル硫酸塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩などのようなアンモニウム塩、あるいは、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の過塩素酸塩、塩素酸塩、塩酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、ホウフッ化水素酸塩、トリフルオロメチル硫酸塩、スルホン酸塩などが挙げられる。

【0011】一方、電子導電剤の例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボンブラック、SAF、ISAF、HAF、FEF、GPF、SRF、FT、MT等のゴム用カーボンブラック、酸化処理を施したインク用カーボンブラック、熱分解カーボンブラック、グラファイト、あるいは、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛等の導電性金属酸化物や、ニッケル、銅等の金属等が挙げられる。これらの導電剤は1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの導電剤の添加量としては特に制限はなく、各種状況に応じて適宜選択されるが、イオン導電剤の場合には、ゴム材料 100 重量部に対して、通常 $0.01 \sim 5$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 2$ 重量部の範囲である。また、電子導電剤の場合には、通常 $0.5 \sim 50$ 重量部、好ましくは $1 \sim 40$ 重量部の範囲である。これにより、弾性層の体積抵抗率を $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に、 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整するのが好ましい。なお、この導電性弾性層には、上記導電剤以外にも必要に応じてその他の導電剤、充填材、架橋剤、発泡剤等、その他のゴム用添加剤を適宜添加することができる。

【0012】また、塗膜層としては、1層以上の導電材を添加した樹脂層から構成される。本発明の樹脂層において、最表層で用いられるウレタン変性アクリル樹脂は、帯電特性、帯電環境安定性に優れたものであり、更に、製造上帯電性能のばらつきがないといった特性をもつことは、すでに特開平7-311493号公報、特開平8-211696号公報に紹介されている。また、ウレタンポリマーにシリコーン鎖を含ませることによりトナー融着を防ぐといった方法も紹介されているが、この

方法は、樹脂の設計・製造・制御が難しいために、シリコンが顕著に表面性改質に影響を与えず、したがって、密着性・摩擦がある程度大きいままであった。

【0013】そこで本発明においては、シリコンが顕著に表面性改質に効果を発揮できるような非反応性シリコンオイルをウレタン変性アクリル樹脂に含有させることにより、その密着性・摩擦を低減させることに成功した。ウレタン変性アクリル樹脂に添加するシリコンオイルとしては、30000以下の分子量、好ましくは1000~20000の分子量から成る非反応性のものであればよく、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルなどがある。これらシリコンオイルは、非極性という性質上、表面側に占有率が高くなるため、塗膜層において、表面側に密度が高く、内側に密度が低いという傾斜構造をとる。その結果、塗膜層の表面の密着性・摩擦力を低下させることができる。更に、この外添剤とシリカ粒子を組み合わせることにより、接触面積が低下して密着性がより改良される場合もある。この表面層には、上記の場合と同様の導電剤、好ましくはカーボン添加することにより、所望の導電性を付与することができる。なお、この表面層の厚みは、特に限定されないが、30 μ m以下、特に、3~20 μ mとすることが好ましく、30 μ mを越えると、硬くなって、塗膜層の柔軟性が損なわれてしまう。また、上記シリコンオイルは、ウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して0.05~30重量部含有させることが好ましい。

【0014】本発明の塗膜層において最表層で用いられるウレタン変性アクリル樹脂としては、水系樹脂タイプでも有機溶剤系樹脂タイプのどちらでもよいが、溶剤系を最表層に用いた場合には、特に平滑性確保・耐久性・帯電均一化・製造安定化の問題から、上記弾性層との間に1層以上の水系樹脂を挟むのが好ましい。ここで用いられる水系樹脂タイプとしては、溶媒が水であればどのタイプでもよく、水溶性タイプ、エマルジョンタイプ、サスペンションタイプ等があるが、特にカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の活性水素を持つ樹脂が好適に用いられる。例示すると、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、ポリジオキソラン等の温水可溶性系、などが挙げられるが、特にアクリル樹脂を用いると、従来帯電部材用樹脂として挙げられてきたウレタン、ナイロン等に比べて、かなり誘電率が小さいため、静電容量も小さくなり、交流印可による帯電部材/感光体間の電氣的引力・反発力が低減され、帯電音が改良されるので好ましい。とりわけ、アクリル樹脂の中でも、ガラス転移温度が-50℃以上10℃以下で、カルボキシル基、水酸基の含有率が2~5重量%で、ソープフリーのエマルジョンタイプのものが、架橋効果がよく、かつ低硬度化できるため好ましい。この中間層には、導電剤を添加

して導電性を付与することもできるが、用いる導電剤に制限はなく、特にカーボンが用いられる。

【0015】この場合、用いられるカーボンは、特に限定されるものではないが、酸素含有量が5%以上、特に7%以上、更には9%以上であるものが好ましく、かつ、pHは5以上、特に6以上、更には7以上であることが好ましい。すなわち、通常のカーボンの酸素含有量は0.1~3%程度である。また、一部に、酸化処理を施したカーボンも存在するが、この酸化処理を施したカーボンは、酸素含有量が若干増加するにつれてpHが酸性側へシフトしてしまう傾向があり、カーボンが酸性であると、水系樹脂に添加した場合に安定性が低下する恐れがある。これに対して、本発明に好適に用いられるカーボンは、酸素含有量が多いにもかかわらず、中性ないしはアルカリ性を維持したものであり、安定的に水系樹脂に添加し得るものである。また、カーボン表面にガルボキシル基、水酸基、ケトン基等の官能基をつけ、しかもこれらの基が有する水素の一部をナトリウム等のアルカリ金属に置換させたものが好適に用いられる。これらの層の抵抗は、体積抵抗率を $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることが好ましく、通常カーボンの添加量は、0.01~40重量%、特に5~20重量%程度とされる。

【0016】また、塗膜層の形成方法としては、特に制限されるものではないが、これらの各層を形成する各成分を含む塗料を調整し、この塗料をディッピング法あるいはスプレー法により塗布する方法が好ましく用いられる。いずれの構成においても、本発明の帯電部材として適当な抵抗は、良好な画像を得るためには、体積抵抗率が $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、特に $10^5 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。また、以上のようにして作製された帯電部材の表面に凹凸があると、トナーが詰まってしまい画像不良の原因となるため、表面はできるだけ平滑な方が好ましく、具体的には、JIS十点平均粗さRzで、4 μ m以下、更には3 μ m以下、特に2 μ m以下であることが好ましい。

【0017】上記の方法で形成された帯電部材において、帯電部材に100gfの荷重をかけ、セルロース100%、30g/m³、70メッシュの布に対する上記塗膜層の摩擦係数を測定したところ、摩擦係数は1.0以下であった。以下に、後述する本発明の実施例で行った摩擦係数の測定方法について、図3を参照して説明する。なお、測定には、新東科学(株)製摩擦試験機「HEIDONトライボキア」を用いた。まず、ロール状の帯電部材1を、基台51上に設けられた可動ステージ52上に固定された、セルロース100%、30g/m³、70メッシュの布(ベンコットリントフリー)2に接触させるとともに、上記帯電部材1に、加圧手段53により100gfの荷重をかけ、摩擦速度100mm/minで移動させ、このときの摩擦抵抗をロードセル

54にて測定し、上記測定された摩擦抵抗値から、上記ベンコトリントフリー2に対する帯電部材1の摩擦係数を求める。なお、摩擦の相手材として、セルロース100%、30g/m³、70メッシュの布を選択したのは、帯電部材の表面性と最も相関があったためと、測定装置の測定範囲が適当であるためである。

【0018】また、本発明の帯電装置としては、例えば、図4に示すように、被帯電体である感光ドラム10に、本発明の帯電部材である帯電ローラ20を接触させつつ従動回転させるとともに、電圧印可手段30により、感光ドラム10と帯電ローラ20との間に、直流電圧、あるいは直流電圧に交流電圧を重ねた電圧を印可して上記感光ドラム10を帯電させるように構成した帯電装置を例示することができる。なお、本発明の帯電部材を装着する帯電装置は、これに限るものではなく、被帯電体や帯電部材の形態、あるいは電圧印可手段による電圧印可方式などは適宜変更してもよい。

【0019】＜実施例＞以下に、実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記に限定されるものではない。

〔実施例1〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ100μmの塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ10μmの塗膜層Bを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボンを添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Bは、ウレタン変性アクリル樹脂EAU65B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート硬化剤を加えた後、アルキル変性シリコンオイルSH230（東レダウコーニング社製）を、ウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して3重量部添加したものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、0.7μmであった。このローラを、温度22℃/湿度50%RHの条件で、上述したセルロース100%、30g/m³、70メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は0.5であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度40℃/湿度95%RHにて2週間放置したところ、OPCとの密着は見られなかった。また、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、良好な画像が得られた。更に、連続6000枚画像出しをしても、画像の劣化は見られなかった。

【0020】〔実施例2〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ100μmの塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ10μmの塗膜層Cを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボンを添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Cは、ウレタン変性アクリル樹脂EAU65B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート硬化剤を加えた後、ジメチルシリコンオイルL-45（日本ユニ

カー社製）をウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して3重量部添加したものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、0.8μmであった。このローラを、温度22℃/湿度50%RHの条件で、上述したセルロース100%、30g/m³、70メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は0.55であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度40℃/湿度95%RHにて2週間放置したところ、OPCとの密着は見られなかった。また、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、良好な画像が得られた。更に、連続6000枚画像出しをしても、画像の劣化は見られなかった。

【0021】〔実施例3〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ100μmの塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ10μmの塗膜層Dを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボンを添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Dは、ウレタン変性アクリル樹脂EAU65B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート硬化剤、カーボン、シリカ粒子を加えた後、フッ素変性シリコンオイルFS1265（東レダウコーニング社製）をウレタン変性アクリル樹脂100重量部に対して10重量部添加したものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、2.0μmであった。このローラを、温度22℃/湿度50%RHの条件で、上述したセルロース100%、30g/m³、70メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は0.7であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度40℃/湿度95%RHにて2週間放置したところ、OPCとの密着は見られなかった。また、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、良好な画像が得られた。

【0022】〔比較例1〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ100μmの塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ10μmの塗膜層Eを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボンを添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Eは、ウレタン変性アクリル樹脂EAU65B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート硬化剤を加えたものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、0.7μmであった。このローラを、温度22℃/湿度50%RHの条件で、上述したセルロース100%、30g/m³、70メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は2.5であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度40℃/湿度95%RHにて2週間放置したところ、OPCとの密着が発生した。更に、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、感光体周期で横方向

に一本の筋模様が見られた。

【0023】〔比較例2〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ $100\mu\text{m}$ の塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ $10\mu\text{m}$ の塗膜層Fを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボン添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Fは、ウレタン変性アクリル樹脂EAU65B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート架橋剤、カーボン、シリカ粒子を加えたものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、 $2.0\mu\text{m}$ であった。このローラを、温度 22°C /湿度 $50\%\text{RH}$ の条件で、上述したセルロース 100% 、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 、 70 メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は 1.2 であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度 40°C /湿度 $95\%\text{RH}$ にて2週間放置したところ、OPCとの密着が発生した。更に、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、感光体周期で横方向に一本の筋模様が見られた。

【0024】〔比較例3〕導電性のウレタンフォームから成る弾性層の表面に、厚さ $100\mu\text{m}$ の塗膜層Aを形成し、更にその上に、厚さ $10\mu\text{m}$ の塗膜層Gを形成し、帯電ローラを作製した。塗膜層Aは、水系アクリル樹脂にカーボン添加した塗料を塗布して形成し、体積抵抗率を $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に調整した。塗膜層Gは、ポリマーセグメントとしてシリコンを含有したウレタン変性アクリル樹脂EAU116B（アジア工業社製）をMEK溶媒に溶かし、イソシアネート硬化剤、カーボンを加えたものとした。上記ローラの表面粗さはJIS十点平均粗さRzで、 $0.9\mu\text{m}$ であった。このローラを、温度 22°C /湿度 $50\%\text{RH}$ の条件で、上述したセ

ルロース 100% 、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 、 70 メッシュの布を用いて摩擦試験を行ったところ、摩擦係数は 1.3 であった。また、上記ローラをプリンターカートリッジに装着し、温度 40°C /湿度 $95\%\text{RH}$ にて2週間放置したところ、OPCとの密着が発生した。更に、上記カートリッジを用いて画像を作成したところ、感光体周期で横方向に一本の筋模様が見られた。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、弾性層とその表面に形成された塗膜層から成る帯電部材の上記塗膜層を、分子量が 30000 以下の非反応性シリコンオイルを含有するウレタン変性アクリル樹脂から形成したので、被帯電体と密着しにくく、かつ、被帯電体との間の摩擦を小さくすることができる。したがって、感光体等の被帯電体との接触によって生じる上記被帯電体表面の汚染を著しく減少させることができる。また、上記帯電部材を接触型の帯電装置に用いることにより、長期間に渡って良好な画像を得ることができる帯電装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の帯電部材の一例を示す図である。

【図2】 本発明の帯電部材の一例を示す断面図である。

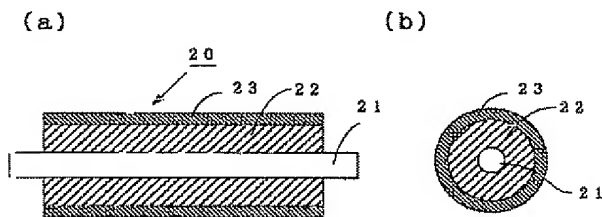
【図3】 帯電部材の摩擦係数の測定方法を示す図である。

【図4】 本発明の帯電装置の概略構成を示す図である。

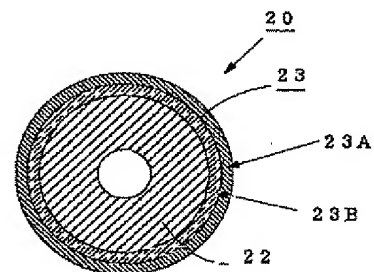
【符号の説明】

10 感光ドラム、20 帯電ローラ、21 シャフト、22 弾性層、23 塗膜層、30 電圧印可手段。

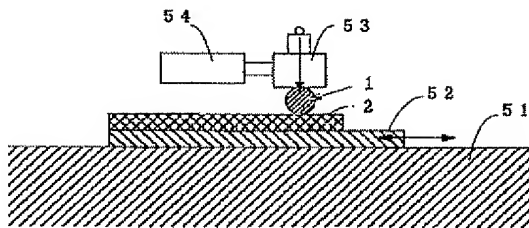
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

